

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-198146

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl.

B01D 69/12

B01D 39/16

(21)Application number : 05-278923

(71)Applicant : MILLIPORE CORP

(22)Date of filing : 13.10.1993

(72)Inventor : TKACIK GABRIEL
BARTLETT ANDREW J

(30)Priority

Priority number : 92 960047 Priority date : 13.10.1992 Priority country : US

(54) COMPOSITE MICROPOROUS MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite microporous membrane still keeping high permeability and excellent in maintaining force by combining nonretentive microporous substrate and retentive microporous substrate with a thin retentive microporous layer.

CONSTITUTION: A composite, perfect, micro-filter membrane is made of nonretentive, non-fibrous microporous polymer layer and inevitably a thin retentive microporous polymer layer formed on the nonretentive layer. Wherein the retentive layer has more fine porous structure than the nonretentive layer. And the composite membrane must be a structure without having a third layer between the nonretentive layer and the retentive layer. Therefore the membrane functions as nonretentive substrate, the membrane become totally as a polymer microporous membrane having high permeability. And formation of the thin microporous retentive layer is controlled by controlling a concn. of polymer composition in the polymer soln.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-198146

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl.⁶

B01D 69/12
39/16

識別記号

C

庁内整理番号

9153-4D

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数27(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-278923

(22)出願日 平成5年(1993)10月13日

(31)優先権主張番号 960047

(32)優先日 1992年10月13日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390019585

ミリポア・コーポレーション

MILLIPORE CORPORATION

アメリカ合衆国01730マサチューセッツ州
ベッドフォード、アッシュビー・ロード80

(72)発明者 ガブリエル・トカシク

アメリカ合衆国マサチューセッツ州ベッド
フォード、スプリングズ・ロード74

(72)発明者 アンドルー・ジェイ・パートレット

アメリカ合衆国マサチューセッツ州ロウェ
ル、オーク・ストリート55

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 複合微多孔膜

(57)【要約】

【目的】 向上された複合精密ろ過膜を提供すること。

【構成】 微多孔非保持支持体及び該支持体に直接塗布
される保持微多孔層からなる中間支持層を有しない複合
精密ろ過膜が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非保持、非繊維微多孔高分子層及び該非保持層上に不可避的に形成された薄い保持微多孔高分子層からなる複合完全精密ろ過膜であって、該保持層が該非保持層より微細な孔構造を有し、該複合膜が該非保持層及び該保持層の間の第三層を有しない上記精密ろ過膜。

【請求項2】 上記薄い保持層の厚さが約2～40マイクロメートルの間である請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項3】 上記複合膜の透過性が、実質的に同じ高分子から形成され該複合膜の薄い保持層と実質的に同じ泡立ち点を有する単層膜の透過性の少なくとも2倍である請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項4】 保持層の上流で測定された上記複合膜のイソプロパノールポロシメーター泡立ち点が10～60psiの間である請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項5】 非保持層支持体層の平均孔径が0.2～10マイクロメートルの間である請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項6】 上記保持層がフッ化ポリビニリデンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項7】 上記保持層がポリエーテルスルホンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項8】 上記保持層がポリスルホンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項9】 上記保持層がポリオレフィンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項10】 上記保持層がセルロースで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項11】 上記保持層がアセチルセルロースで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項12】 上記保持層がニトロセルロースで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項13】 上記保持層がポリアクリロニトリルで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項14】 上記保持層がポリ炭酸塩で形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項15】 上記保持層がポリアミドで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項16】 上記保持層がポリイミドで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項17】 上記非保持層がフッ化ポリビニリデンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項18】 上記非保持層がポリエーテルスルホンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項19】 上記非保持層がポリスルホンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項20】 上記非保持層がポリオレフィンで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項21】 上記非保持層がセルロースで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項22】 上記非保持層がアセチルセルロースで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項23】 上記非保持層がニトロセルロースで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項24】 上記非保持層がポリアクリロニトリルで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

10 【請求項25】 上記非保持層がポリ炭酸塩で形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項26】 上記非保持層がポリアミドで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【請求項27】 上記非保持層がポリイミドで形成される請求項1記載の複合精密ろ過膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は複合微多孔ろ過膜及び該膜の製造方法に関するものである。より詳細には本発明は薄い保持(retentive) 微多孔層及び透過性非保持微多孔質支持体から作られた複合微多孔膜に関するものである。

【0002】

【技術分野】 薄いシート及び中空繊維を含む微多孔及び開放限外ろ過膜は一般に合成熱可塑性物質から形成され、開孔又は微小な管を含有する実質的に連続したマトリックス構造を有している。「微多孔膜」の平均孔径の範囲は斯界に於て正確に定義されてはいないが一般的に約0.01ミクロン～約10ミクロンの間と理解されている。開孔を有することにより透過性を付与する微多孔膜は微細ろ過に有用である。限外ろ過(UF)膜の平均孔径は微多孔膜のそれ未満でありそれ故微多孔膜に比較してより保持力がある。

【0003】 複合限外ろ過(UF)膜は既に存在する微多孔膜支持体上に形成したUF膜である。この複合膜は同一の高分子溶液から不織布ポリエステル支持体等のような慣習的不織布裏地物質にキャストされたUF膜より優れた保全性(高い泡立ち点)を有している。またポリアミド複合微多孔膜を形成することが米国特許第4770777号に開示されている。ポリアミド溶液の第一層が支持体にキャストされ、次に織物がポリアミド層に埋め込まれる。ポリアミド溶液の第二層が次に第一ポリアミド層中の織物にキャストされる。第一及び第二層は次に凝固され第一層中の孔が第二層中の孔よりも大きい微多孔複合膜を形成する。織物層の存在はそれが複合膜中に非保持管を形成する危険性を増加する故に望ましくない。また、米国特許第4824568号等が開示されているように微多孔層及び限外ろ過層を有する複合膜を提供することも知られている。

【0004】 殆どの精密ろ過膜は、所謂、浸漬キャスト法(immersion casting)方法により製造される。こ

の方法に於て、高分子溶液は膜にキャストされ非溶剤浸漬浴に浸漬される。この非溶剤中に高分子が沈殿し多孔質構造を形成する。この構造物の深み全体に渡る孔経は、キャスト溶液の配合、非溶剤浸漬浴の特性、及びキャスト方法のパラメーターにより決定される。ろ過膜のろ過特性は孔の数及び孔経の分布に依存するが、この方法は、孔経の分布が膜の表から裏までほぼ同一な実質的等方性構造を形成することができる。等方性精密ろ過膜の一つの例は米国特許第4203847号に従い製造されたMillipore社の製品Duraporeである。ある場合に於ては、キャスト溶液の配合又はキャスト方法の構成を変え、孔経の分布が膜の裏と表では異なる異方性構造を形成することが可能である。このような膜の例は米国特許第4629563号に従い製造されMemtek USA社より市販されているFilterite膜である。このタイプの膜の孔経は膜の表と裏で単調に変化する。異方性膜の別の例は米国特許第4933081号に記述されている。この膜の孔経は膜の一方の側から減少し始め、膜の途中で最小になり、そこからもう一方の側に行くにつれ再び増加する。精密ろ過膜は一般に液体から粒子及びコロイド性物質を分離するのに使用される。この分離を行なう為に膜はその構造中に微粒子物質を保持することのできる少なくとも1つの孔層を有していなければならない、またそれらは装置を製作する際の扱い又は通過する液体の流れに付随する典型的な圧力に耐えられるように機械的に強固でなければならない。ろ過膜の向上を図る場合の典型的な目的は同等の保持力を維持しながら透過性を増加すること又はその逆である。一般的に小さい孔はより優れた保持力につながるが透過性は低い。性能を向上させる為の1つの方法は、典型的に最小の孔を含有する膜構造の保持部分の厚さを薄くすることである。しかしながら、機械的強度を維持する為に他の層も膜に存在しなければならない。これらの層が膜の透過性を減少させることになる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、複合膜の高い透過性を維持しながら一方で保持力にも優れた複合微多孔膜を提供することが所望される。更に、複合微多孔膜の保持層及び非保持層の特性を独立して制御し、使用の間に元の構造を保ちながら所望される保持特性を非保持層の透過性に悪影響を及ぼすことなく維持することが所望される。

【0006】

【発明の概要】本発明は非保持微多孔質支持体及び微多孔質支持体に結合した薄い保持微多孔層からなる複合微多孔膜を提供する。非保持支持体として機能することにより全体として高い透過性を提供する高分子微多孔膜が提供される。薄層として溶液が支持体上にキャストされ、次に凝固させる為に溶液中の高分子組成物の非溶剤と接触され、層の厚さ及び最初に使用された高分子溶液

の高分子組成物濃度を制御することにより薄い微多孔保持層の形成を制御することが可能である。濃度が高い程、そして厚さが厚い程、複合膜の保持能力は大きくなる。本発明の複合膜は約2~40ミクロンの厚さの保持層を有している。本発明の複合膜は同等の水流量を有する単層微多孔膜と比較しておよそ1桁違う保持力を示す。本発明の複合膜の水流量は似通ったイソプロパノール泡立ち点を有する単層複合膜と比較して約2倍高い。

【0007】

【発明の具体的な説明】ここに使用される「非保持」又は「非保持層」という語は、保持層にその本来の構造を提供する透過層として機能し如何なる成分をも保持しない支持体層機能を意味する。「保持」又は「保持層」はろ液を通過させながら保持成分を保持する機能を有する微多孔層を意味する。本発明の複合膜は非保持微多孔高分子膜支持体に結合する微多孔保持層からなる。この微多孔膜支持体の孔経範囲は約0.2~10ミクロンである。本発明の微多孔複合膜を製造する方法の第一段階に於て微多孔非保持膜支持体が調製される。膜支持体は、高分子組成物の溶液を塗布し次に凝固させる、等の微多孔膜を形成することのできる全ての慣習的方法を用いて形成することができる。

【0008】微多孔保持層は微多孔膜支持体の上に形成される。これは高分子組成物の溶液を微多孔膜支持体上に塗布し、次に塗布された支持体を高分子組成物の溶媒には混和性があるが高分子組成物自体にとっては非溶媒である液体に浸漬させる、等により高分子組成物を凝固させることにより行なうことができる。保持層を形成する溶液は少なくとも約50000センチポアズ、好ましくは少なくとも約70000センチポアズの粘度を有すべきである。適切な凝固手段の他の方法には高分子組成物溶液を湿り空気に接触させる、溶媒を蒸発させる、又は温度を変化させることが含まれる。溶液の厚さは約2~40ミクロン、好ましくは約2~20ミクロンの微多孔保持層を得られるようなものである。保持層の平均孔経は約0.01~10ミクロン、好ましくは約0.01~0.4ミクロンである。他の具体例に於て、保持層及び非保持層用の溶液が同時押し出しされてラミネートを形成し、それは次に凝固されて2つの微多孔層を形成する。本発明の複合膜は、実質的に同じ組成で構成され該膜の保持層と実質的に同じ泡立ち点を有する単層微多孔膜と比較してより高い透過性を有することに特徴づけられる。本発明の膜の向上された透過性は、一般的に、実質的に同じ組成を有し該膜の保持層と実質的に同じ泡立ち点を有する単層微多孔膜の透過性の少なくとも約2倍である。

【0009】高分子溶液を塗布する技術の1つの例はここに参考として援用される米国特許第5017292号に開示された方法である。ロール式ナイフ塗布又はダイ押出等の他の塗布技術を用いることもできる。溶媒系中

に約5〜30重量%の高分子組成物を含有する高分子溶液を用いることができる。他の液体を使用することもできるが、高分子溶媒と混和性のある適切な液体には一般的に好ましい液体である水が含まれる。例えば、アルコール、水-アルコール混合物、水-高分子溶媒、水-グリセリン混合物を使用することができる。本発明の複合微多孔膜は微多孔膜層を生成することのできる全ての高分子組成物により形成されることができる。適した高分子の代表的なものにはフッ化ポリビニリデン、ポリスルホン又はポリエーテルスルホン；ポリアミド；アセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリ炭酸エステル、ポリアクリロニトリル又はポリオレフィン、コポリマー等が含まれる。

【0010】沈殿した高分子組成物は微多孔膜層を形成する。膜の特性は、溶液中の高分子のパーセンテージ、溶媒タイプ、孔形成添加剤、塗布厚、浸漬浴組成、浸漬浴温度、等のパラメーターを制御することにより変化させることが可能である。微多孔複合膜構造が形成された後、塗布され沈殿したウェブを水浴を通して運搬することによりそれを洗浄することができる。接触時間は、例えば、25℃の水に約1分間で十分である。乾燥は洗浄したウェブを室温で1枚のシートとして乾燥するように放置することにより行なうことができる。その代りにウェブを穴あきロール上を通過させて連続乾燥することもできる。ロールの内部は減圧に保たれ、加熱された空気流れ（例えば130°F）がウェブの表面に噴出される。ロール上を通るウェブの典型的な速度は約2〜20フィート/分である。以下の例が本発明を例証する。

【0011】

【実施例】

試験方法

・水透過性

4.7mmの膜サンプルのディスクをイソプロパノールに浸漬させることにより予め湿らせ、脱イオン水で洗浄し、ホルダーにマウントした。脱イオン水を13.2psiの定圧でディスクサンプルを通して流した。水がサンプルを通過するのに要した時間及び量を測定し透過性Pを以下のように計算した。

$$P = \text{体積} / \text{時間} \times \text{面積} \times \text{圧力}$$

水透過性を表すのに普通使用される単位はliter/(m²・時間・psi)又は(lmh/psi)である。

【0012】・空気透過性

25mmの乾燥膜ディスクをホルダーにマウントし、乾燥ろ過空気で圧力をかけ、検量された質量流量計を用いてサンプルの上流で空気流れを測定した。透過性を圧力1psiで膜を通過する空気の標準立ガフィート流量(scfm/psi 25mmディスク)で表した。

【0013】・ポロシメーター泡立ち点

25mmの乾燥膜サンプルディスクをホルダーにマウントし、乾燥及び湿潤空気流れをASTM方法F316-

80に記載された方法で測定した。泡立ち点は湿潤空気流れの最初の非直線状増加が流量計により検出される圧力と定義される。イソプロパノールを湿潤空気流れ測定の前及び最中にフィルターサンプルを湿らせる為に使用した。

【0014】・蛍光ポリスチレンラテックス粒子の保持
4.7mmの膜サンプルディスクをイソプロパノールに浸漬させ、水で洗浄し、ホルダーにマウントした。界面活性剤Triton X100の0.1%水溶液に懸濁された単分散蛍光ポリスチレン粒子の懸濁液を、クロマトグラフポンプにより30ml/分の定流量でフィルターを通過するブランク界面活性剤流れに注入した。注入された粒子の数の総計は膜サンプルを1つの単分子層により覆いつくす数に相当する。膜を通過した粒子は透過信号ピークとしてHPLC蛍光検出器により検出された。この実験をホルダーから取り外した膜サンプルを用いて繰り返し、総合粒子チャレンジの信号ピークを記録した。チャレンジ溶液中の粒子数の透過溶液中の粒子数に対する比(n_c/n_p)を記録された対応するピークの面積から計算した。保持力を $LRV = -\log(n_c/n_p)$ として定義される減少対数値(LRV)で表した。2種類の大きさの単分散粒子(0.15ミクロン及び0.23ミクロン)を別々の保持実験に使用した。

【0015】例1

0.65μmの平均孔径及び5〜8psiのイソプロパノール泡立ち点を有するフッ化ポリビニリデン(PVDF)精密ろ過膜を実施微多孔膜支持体として使用した。高分子溶液をPVDF(21重量%)、塩化リチウム(5重量%)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)により生成した。25℃に於ける溶液の粘性はB型粘度計で測定して85Pa.sであった。米国特許第5017292号のアプリケーターを用い塗布シリンダーに圧力をかけて塗布の厚さを決定しながら溶液を膜支持体上に10フィート/分の速度でキャストした。次に塗布支持体膜を20℃のメタノール浸漬浴に1時間浸漬した。このようにして生産された複合膜を残余抽出成分を除去する為に25℃に維持された水浴に2分間浸漬して抽出し、続いて洗浄した膜を内部が減圧され130°Fに加熱された空気が膜表面に噴出される穴あき乾燥ロールの外側を10フィート/分の速度で通過させることにより乾燥させた。複合精密ろ過膜サンプルは第二層の厚さが±2ミクロンの誤差で2〜40マイクロメートルの範囲に制御されていた。これらのサンプルの特質を水透過性、ポロシメーター泡立ち点、及び蛍光ポリスチレンラテックス粒子保持力により明らかにした。

【0016】サンプルのポロシメーター泡立ち点は第二層の厚さの増加と共に増加し15〜60psiの範囲であった。水透過性は同等の泡立ち点を有する慣習的単層PVDF膜の透過性より少なくとも2倍高かった。市販されている疎水グレードの慣習的単層PVDF微多孔膜(D

urapore シリーズ) と比較した保持特性及び水透過性は図1及び2に示されている(孔径0.1、0.22マイクロメートル級の膜が図1に、孔径0.1、0.22、0.45マイクロメートル級の膜が図2示されている)。対等の水透過性を有する慣習的膜と比較して複合微多孔膜が凡そ1桁高いLRV値を有すること、又はその逆に同等の保持力を有する慣習的膜よりも少なくとも2倍の水透過性を有すること、が証明されている。

*【0017】例2

実施膜支持体に7psiのイソプロパノール泡立ち点を有するポリエチレン精密ろ過膜を使用した点を除いて、例1と同様に複合精密ろ過膜を形成した。第二層の厚さは20マイクロメートルであった。この複合PVDF/PE精密ろ過膜サンプルの水透過性及びポロシメーター泡立ち点を測定し以下の値を得た。

【表1】

サンプル IPA BP 水透過性

複合PVDF/PE	32 psi	510 lnh/psi
慣習的単層PVDF	31 psi	230 lnh/psi

【0018】例3

ポリエーテルスルホンVictrex 4100 (20重量%)及びポリビニルピロリドン(平均分子量360000Da、10重量%)を含有する高分子溶液をN-メチル-2-ピロリドンを用いて調製した。この溶液を、浸漬浴にメタノール中のNMP (35容量%)を使用した点を除く

※て、例1の複合微多孔膜を調製するのに使用した。このPES/PVP/PVDF複合膜の第二層の厚さは20マイクロメートルであった。慣習的単層PVDF精密ろ過膜と比較した特性は以下の通りである。

【表2】

サンプル IPA BP 空気透過性(mm ディスク)

複合 PES/PVP/PVDF	51 psi	0.026 scfm/psi
慣習的単層PVDF	31 psi	0.0082 scfm/psi

【0019】例4

例2のポリエチレン微多孔膜を支持体として用いた点を除いて、例3の複合精密ろ過膜サンプルを調製した。このPES/PVP/PE複合膜の第二層の厚さは20マ

★イクロメーターであった。慣習的単層PVDF精密ろ過膜と比較した特性は以下の通りである。

【表3】

サンプル IPA BP 空気透過性(mm ディスク)

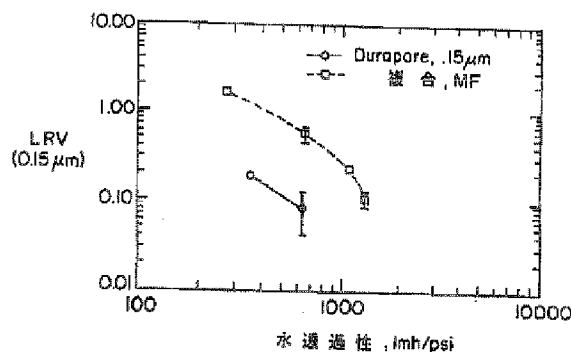
複合 PES/PVP/PE	32 psi	0.023 scfm/psi
慣習的単層PVDF	31 psi	0.0082 scfm/psi

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は0.15μmのポリスチレンラテックス粒子を用いた際の本発明の膜と単層微多孔膜との保持特性の比較を示すグラフである。

☆【図2】図2は0.23μmのポリスチレンラテックス粒子を用いた際の本発明の膜と単層微多孔膜との保持特性の比較を示すグラフである。

【図1】



【図2】

